Über das Verteilungsprinzip mehrwertiger Alkohole in Estergemischen.

Ein Beitrag zur Konstitution des Faktis.

Auszug aus der

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl. Chem. Markus Berg

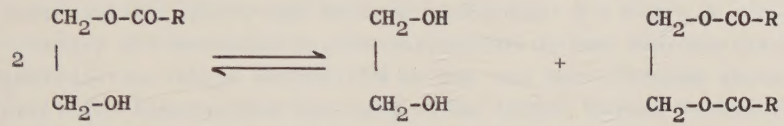
R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Würzburg 1955

Tag der mündl. Prüfung:
21. Dez. 1955

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

K. M a t t e r s t o c k bewies in seiner Diplomarbeit 1953 exakt, daß die thermische Disproportionierung der Glykolmonoester als umkehrbare Reaktion zu einem Gleichgewicht führt, das auch durch thermische Umwandlung eines molaren Gemisches von Neutralester und freiem Glykol erhalten wird.



Bei gegebener Temperatur verläuft die Disproportionierung um so schneller, je tiefer die Decarboxylierungstemperatur der im Ester eingebauten Säure liegt. Die gleiche abgestufte Reihenfolge der Säuren in den Estern ergibt auch der im Gleichgewicht befindliche Gehalt an Neutralester.

Wir erhielten auch bei den Estern des Butandiols -1,4 und des Hydrochinons thermisch ein solches Gleichgewicht von beiden Seiten. Auch lag der abnehmende Anteil an Neutralester im Gleichgewicht bei den Estern des Butandiols-1,4 in der Reihenfolge der zunehmenden Beweglichkeiten der Säurereste, wie sie bei den Glykolestern von K. M a t t e r s t o c k gefunden worden war.

	Butandiol- (bei 208°C)	Glykol- (bei 250°C)	Hydrochinon- (bei 250°C)
Benzoat:	71,8%	44,8%	49,8%
Pheylacetat:	77,2%	65,5%	---
Salizylat:	83,0%	90,0%	---

an Neutralester.

M. C h e r u b i n erzielte fast gleichzeitig auch bei Polyestern des Hydrochinons in analoger Weise Gleichgewichte durch thermische Umwandlung, wodurch die Allgemeingültigkeit unserer Reaktion auch bei einem aromatischen Diol erhärtet wurde.

Bei Einstellung dieser Gleichgewichte kann man formal freies Diol und den Diolmonoester als Konkurrenten auffassen. Rein thermisch führt nun auch eine solche Umesterung bei Einwirkung eines völlig fremden Alkohols auf einen Neutralester zu einem Gleichgewicht. Bei einer Reaktionszeit von 19 - 22 Stunden bei 250°C erhielt K. M a t t e r s t o c k aus einem Gemisch von 15 Millimolen neutralem Glykolcrotonat und 10 Millimolen freiem Glyzerin ein Gleichgewicht (erste Spalte), das wir aus 10 Millimolen Glyzerintricrotonat und 15 Millimolen freiem Glykol unter gleichen Bedingungen ebenfalls erhielten (zweite Spalte).

Material	19^h	22^h
I. Glyzerinderivate		
1) Glyzerin	0,20	0,19
2) α-Monoglyzerid β-Monoglyzerid	1,01	1,07
3) α-Monoglyzerid	1,13	1,06
4) β-Monoglyzerid Diglyzeride u. Triglyzerid	7,30	7,49
II. Glykolderivate		
1) Glykol	0,40	0,57
2) Monoglykolester	11,52	11,19
3) Monoglykolester u.Diglykolester	2,16	2,58

Mit bemerkenswerter Übereinstimmung der beiden Reihen erfolgt eine völlige Aufteilung der Säure auf die beiden Alkohole, so daß am Ende Neutralester und partielle Ester, jedoch keine freien Alkohole mehr vorhanden sind.

An die Umesterungen übersichtlicher Systeme schloß die Überlegung, auf welche Weise sich mehrere höherwertige Alkohole in Polyestern verteilen. Wenn verschiedene Alkohole bei gemeinschaftlicher, gleichzeitiger Veresterung in Konkurrenz treten, wird überwiegend eine Mischveresterung erzielt. Die entstandenen Mischester sind durch den gemeinsamen Einbau verschiedener Alkohole in einem Molekül des Polyesters gekennzeichnet. Diese Produkte zeigen bei der Quellung in Benzol ein völlig anderes Verhalten als entsprechende Gemenge der Reinester. Diese Tatsache stellten wir durch Vergleich an den Estern des Polyvinylalkohols, des Pentaerythrits und des Glyzerins mit Brassylsäure und geschwefelter Oelsäure fest, die von K. K o p e t z als zweibasisch erkannt worden war.

Andererseits stellten wir auch die einzelnen Reinester den Mischestern gegenüber. Für diese viel interessantere Betrachtung griffen wir außer auf die Quellbarkeit der Materialien auch auf deren Elastizität und Weichheit zurück. Durch die in der Technik üblichen Methoden wurden unsere Produkte in ihrem Verhalten so auf drei von einander unabhängige Arten charakterisiert. Dabei liegen in unseren Beispielen ein Viertel der Werte für die Mischester als Extremwerte außerhalb der Intervalle, die von den Zahlenbereichen der Reinester eingeschlossen werden.

Dadurch sind die Mischester gleich den Einzelestern ihrem Bau nach als einheitliche Produkte belegt. In diesen von uns hergestellten Kondensaten lagen teilweise bis zu 6 % aller funktionellen Gruppen unverestert frei als Carboxyl oder Hydroxyl vor. Eine thermische Nachbehandlung über den gleichen Zeitraum, den wir für die Darstellung der Präparate benötigten, senkte die Anzahl der Endgruppen in den meisten Fällen unter den maximalen Wert von 3,5 %. Außer der Verringerung der Endgruppen trat durch Temperung unserer Polyester ausnahmslos eine Abnahme der Verluste bei der Aceton-Extraktion ein. Es sei noch erwähnt, daß wir unter dem Temperungsvorgang eine thermische Nachbehandlung verstehen, die die Komponenten der Ester in ihrem chemischen Aufbau nicht verändert.

Da die Schwerlöslichkeit der Präparate rein thermisch erhöht wird, streben beim Tempern die Polyester vermutlich einen energieärmeren Zustand an. Es werden hierbei die noch löslichen Bestand-

teile weiter vernetzend in die Kondensate eingebaut, was eine drastische Zustandsänderung der Präparate bewirkt. Durch Temperung ändern die Ester ihre Quellbarkeit, Elastizität und Weichheit, so daß bei fünf von sechs Präparaten eine verbesserte Elastizität eintrat.

Bei einem Vergleich unserer Polyester mit einigen technischen Faktissen, wie sie als handelsübliche Spitzenpräparate auf dem Wirtschaftsmarkt angetroffen werden können, konnten wir überwiegend dieselbe Quellbarkeit und Weichheit feststellen. Ferner liegt auch in der schweren Aceton-Löslichkeit Übereinstimmung vor. Lediglich übersteigen die Handelspräparate in der Elastizität um 10 % unsere Polyester. Diese Übereinstimmung gilt nicht nur für sulfidische Oleine, sondern auch für die Brassylate, das heißt für Polyester, die ohne Schwefel und Fettsäure synthetisiert wurden.

Die Konstitutionsaufklärung der Faktisse durch S. Skraup und Mitarbeiter hatte ergeben, daß in diesen technischen Produkten durch Schwefelung ungesättigter Fettsäureester sulfide Brücken entstehen, die die Säurereste untereinander verknüpfen, so daß eine Dicarbonsäure resultiert. Auf synthetischem Wege gelang K. Kopetz die Schwefelung der ungesättigten Oelsäure. Geschwefelte Oleine sind ihrer Natur nach Polyester und zeigen als solche gleichzeitig das Verhalten von Faktissen.

Als Elastika erweisen sich die Polyester nur dann, wenn relativ große Ringe in den vernetzten Kondensaten vorhanden sind. Die Mindestgröße der Materialschleifen ist durch die Wahl unserer Beispiele in dem zweibasischen Säurerest der Brassylsäure mit 13 Gliedern vorgegeben. In den sulfidischen Oleinen bildet die geschwefelte Oelsäure ihrerseits einen mindestens 17 - 24 gliedrigen Ringanteil. Wir stellten dazu fest, daß die geschwefelten Oleine größtenteils bessere Quellbarkeit als die entsprechenden Brassylate aufweisen. Allerdings treten neben der unterschiedlichen Ringlänge in den Oleinen noch Seitenketten auf. In welchem ursächlichen Zusammenhang diese beiden Faktoren der veresterten Dicarbonsäure zu den Eigenschaften der gewonnenen Polyester stehen, soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Abschließend können wir die Hauptpunkte der Arbeit wie folgt zusammenfassen:

1.) Thermische Disproportionierung führt von den Monoestern zweiwertiger Alkohole zu einem Gleichgewicht mit dem Neutralester und freiem Diol, das experimentell von beiden Seiten erreichbar ist. Dieser Befund ist auch auf zweiwertige Phenole übertragbar.

2.) Wirkt ein Fremdalkohol, auch höherer Wertigkeit, auf einen Diolneutralester ein, so verteilt er sich auf die vorgegebenen Säurereste derart, daß im Gleichgewicht die freien Alkohole selbst nicht auftreten. Auch dieser Zustand wird von beiden Seiten her erreicht.

3.) Mischveresterung mehrerer Polyalkohole mit Brassylsäure oder sulfidischer Oelsäure führt zu Mischestern, die als neue Stoffe andere Quellwerte als entsprechende Gemenge der Einzelester zeigen. Für Elastizität, Weichheit und Quellbarkeit liegen in günstigen Fällen die Werte der Mischester auch außerhalb der Intervalle, die von den Zahlenbereichen der Reinester eingeschlossen werden.

4.) Die Bestimmung der Quellbarkeit, Elastizität und Weichheit ergibt drei von einander unabhängige Charakteristika solcher Systeme.

5.) Die geschwefelten Oleine des Polyvinylalkohols, des Pentaerythrits und des Glyzerins sind den entsprechenden Brassylaten in Elastizität, Weichheit und Quellbarkeit im allgemeinen überlegen.

6.) Die aus Dicarbonsäuren und höherwertigen Alkoholen erzeugten Polyester besitzen Faktiseigenschaften. Somit muß den technischen Faktissen der innere Aufbau von Polyestern zugrunde liegen.

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG OSLOFFSTEINSTR. 3